# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-238278

(43) Date of publication of application: 19.10.1987

(51)Int.Cl.

C07D301/28

(21)Application number : 61-078936

(71)Applicant: SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

04.04.1986

(72)Inventor: TOYOSHIMA YOSHIKI

TAKAHASHI TSUTOMU

SAITO NORIAKI

NAKAJIMA NOBUYUKI

# (54) PRODUCTION OF GLYCIDYL ETHER OF MONO-OR POLYHYDRIC PHENOL (57)Abstract:

PURPOSE: To carry out reaction in the presence of an anion having a specific ionic radius, in adding an alkali metal hydroxide to phenol and epichlorohydrin in the presence of an ether compound and onium salt to give the titled substance.

CONSTITUTION: A cyclic or straight-chain ether compound, e.g. dioxane or THF, is added to a homogeneous solution of a mono- or polyhydric phenol blended with epichlorohydrin in an amount of 4W15mol based on 1mol OH group and an onium salt, e.g. tetramethylammonium chloride, and then an alkali metal hydroxide by smell portions are dividedly or continuously added for 2W7hr while stirring and mixing to carry out reaction at 100W110°C under ordinary pressure or at 50W80°C under reduced pressure and afford the titled substance. An anion having ≥1.68Å ionic radius, e.g. Br- or I-, is added at an optional point of time of the reaction.

EFFECT: The aimed substance with a low hydrolyzable chlorine content and epoxy equivalent is obtained.

USE: Resins for integrated circuits of high degree of integration.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

el. 27 species

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

```
AN
    1988:132796 HCAPLUS
DN
    108:132796
    Entered STN: 15 Apr 1988
ED
TI
    Preparation of mono- or multivalent phenol glycidyl ethers with low
    chlorine content for potting semiconductor devices
    Toyoshima, Yoshiki; Takahashi, Tsutomu; Saito, Noriaki; Nakajima, Nobuyuki
TN
PA
    Sumitomo Chemical Co., Ltd., Japan
SO
    Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
    CODEN: JKXXAF
DT
    Patent
LA
    Japanese
IC
     ICM C07D301-28
CC
    37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1
    PATENT NO.
                        KIND
                               DATE
                                         APPLICATION NO. DATE
     -----
                       ----
                               -----
                                          -----
                                                                -----
    JP 62238278
                       Α
                                          JP 1986-78936 19860404
                               19871019
     JP 07030060
                        В
                               19950405
PRAI JP 1986-78936
                               19860404
CLASS
 PATENT NO.
                CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 -----
                -----
               ICM
JP 62238278
                       C07D301-28
                IPCI
                       C07D0301-28 [ICM,4]; C07D0301-00 [ICM,4,C*]
                IPCR
                       C07D0301-00 [I,C*]; C07D0301-28 [I,A]; C07D0303-00
                       [I,C*]; C07D0303-20 [I,A]
                ECLA
                       C07D301/28
AB
    Title glycidyl ethers are prepared by treating mono- or polyvalent phenols
    with epichlorohydrin (I) in the presence of cyclic or linear ethers, onium
     salts, alkali metal hydroxides and anions (ionic radius ≥1.68
    A). (Thus, 76.4 g 48% aqueous NaOH was added to a mixture of o-cresol
    novolak 110, I 509, Me3PhCH2N+ Cl- 0.85 g, and ether compound over 4 h at
     80° and 250 mmHg (with concurrent addition of 0.15 g KCN) to give an
     epoxy resin with epoxy equiv 199 and Cl 270 ppm, vs. 199 and 350, resp.,
    for glycidyl ether prepared similarly but without Me3PhCH2N+ Cl-.
    cresol novolak epoxy resin prepn; chlorine content phenolic epoxy resin;
ST
     semiconductor device potting epoxy resin; onium ether compd catalyst
     etherification; sodium hydroxide catalyst etherification epichlorohydrin;
    cyanate catalyst etherification epichlorohydrin phenol
IT
    Etherification catalysts
        (alkali metal hydroxide-anion-ether-onium, for phenols with
       epichlorohydrin, for epoxy phenolic resins with low chlorine content)
    Ethers, uses and miscellaneous
IT
    Quaternary ammonium compounds, uses and miscellaneous
    RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 1
        (catalysts, for etherification of phenols with epichlorohydrin)
ΙT
    Potting compositions
        (epoxy phenolic resins, with low chlorine content, for semiconductor
       devices)
IT
    Semiconductor devices
        (potting of, low-chlorine-content epoxy phenolic resins for)
IT
    Epoxy resins, preparation
    RL: PREP (Preparation)
        (cresolic, novolak, preparation of, with low chlorine content, for potting)
IT
    Phenolic resins, preparation
    RL: PREP (Preparation)
        (epoxy, cresol-based, novolak, preparation of, with low chlorine content,
       for potting)
    Phenolic resins, preparation
IT
    RL: PREP (Preparation)
        (epoxy, novolak, preparation of, with low chlorine content, for potting)
IT
    Epoxy resins, preparation
    RL: PREP (Preparation)
        (phenolic, novolak, preparation of, with low chlorine content, for potting)
```

IT 56-93-9, Benzyltrimethylammonium chloride 75-57-0, Tetramethylammonium chloride 75-59-2, Tetramethylammonium hydroxide 151-50-8, Potassium cyanide 1310-73-2, Sodium hydroxide, uses and miscellaneous 2181-42-2, Trimethylsulfonium iodide 3115-68-2, Tetrabutylphosphonium bromide 5137-55-3, Trioctylmethylammonium chloride 7681-82-5, Sodium iodide, uses and miscellaneous 7778-74-7, Potassium perchlorate 13755-29-8, Sodium tetrafluoroborate 16721-80-5, Sodium hydrosulfide RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (catalysts, for etherification of phenols with epichlorohydrin)

106-89-8, reactions
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (etherification by, of phenols, from manufacture of epoxy resins with low chlorine content)

DERWENT-ACC-NO:

1987-331889

DERWENT-WEEK:

198747

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

. . . .

Prepn. of high purity phenol glycidyl ether(s)- by reacting epichlorohydrin with phenol(s) in presence of

base(s), onium salt(s) and specific anion(s)

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0078936 (April 4, 1986)

PATENT-FAMILY:

 PUB-NO
 PUB-DATE
 LANGUAGE
 PAGES
 MAINIPC

 JP 62238278 A
 October 19, 1987
 N/A
 006
 N/A

JP 95030060 B2 April 5, 1995 N/A 000 C07D 301/28

APPLICATION-DATA:

PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO APPL-DATE JP 62238278A Ŋ'A 1986JP0078936 April 4, 1986 JP 95030060B2 N/A 1986JP0078936 April 4, 1986 JP 95030060B2 Based on JP 62238278 N/A

INT-CL (IPC): C07D301/28, C07D303/20

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62238278A

#### BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of glycidyl ether(s) of monohydric phenol(s) (I) or of polyhydric phenol(s) (II) is effected by reacting epichlorohydrin (III) with monohydric phenol(s) (IV) or polyhydric phenol(s) (V) in aliphatic or alicyclic-ether(s) in presence of onium salt(s), alkali metal hydroxide(s) and anion(s) of ionic radius above 1.68 Angstroms.

Ratio of (III) (mol)/hydroxy gp. is 2.520, esp. 4-15, and solvent/(III) is 10-100/100(w/w). Pref. onium salt(s) are quatammonium halide(s), quat-phosphonium salt(s) or tert-sulphonium salt(s). Ratio of onium salt(s) (mol)/hydroxyl gp. is 0.001 or more. Alkali metal hydroxide(mol)/hydroxyl gp. is about 1. Inorganic anion(s),e.g. Br-, I-, S--, CN-, ClO4-, BF4- etc. and/or organic anion(s), e.g. CH3S, C6H5S-, etc. are used. Ratio of anion(mol)/onium salt(s) (mol) is 0.0052.0, pref. 0.1-10.

(III) and (IV) (or (IV)), aliphatic (or alicyclic-) ether(s), onium salt(s) and a part of alkali metal hydroxide are mixed successively. Reaction is carried out at 100-110 deg.C under ordinary pressure or at 5080 deg.C under reduced pressure for 2-7 hrs. with supplying alkali metal hydroxide. The anion source is added to the reaction mixt. at an arbitrary point. Reaction mixt. is treated in known manner to obtain (I) or (II) in excellent yield.

USE/ADVANTAGE - (I) and (II) are useful as raw materials of epoxyresin used in the electr(on)ic-industry. Hydrolysable chlorine content in (I) and (II) is lowered to below 300 ppm. Epoxy equiv. of (I) and (II) is lowered to below 200 by using the anion with the onium salt(s).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION HIGH PURE PHENOL GLYCIDYL ETHER REACT EPICHLOROHWIN PHENOL PRESENCE BASE ONIUM SALT SPECIFIC ANION

DERWENT-CLASS: A21 A85 E14 L03

## 19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭62-238278

⑤Int Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和62年(1987)10月19日

C 07 D 301/28

7252-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

60発明の名称

一価または多価フエノールのグリシジルエーテルの製造方法

②特 願 昭61-78936

**❷出 願 昭61(1986)4月4日** 

79発明 者 嶋 芳 樹 豊 砂発 明 者 高 楯 勉 仍発 明 者 斉 藤 阳 ⑫発 明 伸 者 中 鳥

新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内 新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

幸

新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

①出 願 人 住友化学工業株式会社 ②代 理 人 弁理士 諸石 光凞 大阪市東区北浜5丁目15番地

外1名

明 細 曹

1. 発明の名称

一価または多価フェノールの

グリシジルエーテルの製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

1) 一価または多価フェノールとエピクロルヒドリンとを環状または直鎖状エーテル化合物及びオニウム塩の存在下でアルカリ金属水酸化物を加えて反応させ、一価または多価フェノールのグリンジルエーテルを製造する方法において、イオン半径が1.68人以上のアニオンを存在させることを特徴とする一価または多価フェノールのグリンジルエーテルの製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特に電気及び電子産業用エポキシ問胎として好適に用いられる一個または多価フェノールのグリンジルエーテルの製造方法に関する。

(従来の技術)

電気及び電子材料として使用される一個または多価フェノールのグリンジルエテールでは加水分解性塩素の含有量の少ないことが不可欠である。

すなわち、加水分解性塩素は電気絶縁性の 低下、リード線の腐蝕等の悪影響を及ぼす。

特に、半導体を使用する集積回路の封入用 原料としての一個または多価フェノールのグ リシジルエーテルでは加水分解性塩素の含行 量の少ないことが必須である。

例えば、集積度64キロピット以上の集積 回路では加水分解性塩素の含有量が、600 ppm以下である事が要求される。

さらに集積度が高い場合には300ppm 以下である事が要求される。

また加水分解性塩素の含有量の少ない事の 他に、エポキシ当量が低い程道ましい。

すなわち、エポキシ当量が低いことは硬化 後の架橋密度が高く、この結果ガラス転移温 度 (Tg) が高くなる。

ガラス転移温度の高いことは耐熱性が高い ことであり、この耐熱性も半導体封止用材料 としてエポキシ樹脂に要求される主要物性で ある。

加水分解性塩素を低減するために、さまざまな製造方法が検討されてきた。

例えば、特公昭52-46931号公報には第四級アンモニウム塩または第四級アンモニウム塩または第四級アンモニウム塩基を付加触媒としてフェノール類と過剰のエピクロルヒドリンとからフェノール類のクロルヒドリンエテールを製造し、続いて無水の化ナトリウムを加えて、クロルヒドリンエー水酸テル基から脱塩化水素する事により、フェノール類のグリシジルエーテルを製造する方法が記載されている。

特関昭 55-141479号公額には、第四級アンモニウム塩などの付加触媒を用いてフェノール類と、エピクロルヒドリンとから、フェノール類のクロルヒドリンエーテルを製造し、

W.

他方、エポキシ当最の低い特公昭52-46931 号公報では加水分解性塩素は 1 0 0 0 p p m と高く、特開昭 55-141479号公報では、加水 分解性塩素は 7 0 0 p p m以上であり十分な 改良効果は見られない。

本発明は、電子材料に通したエポキシ当量が低く、かつ加水分解性塩素の含有量の少ない一個または多価フェノールのグリシジルエーテルを得るものである。

### (問題を解決するための手段)

本発明は一個または多価フェノールとエピクロルヒドリンとを環状は直鎖状エーテル化合物及びオニウム塩の存在下でアルカリ金属水酸化物を加えて反応させ、一個または多価フェノールのグリシジルエーテルを製造する方法においてイオン半径が1、68人以上のアニオンを存在させることを特徴とする一個または多価フェノールのグリシジルエーテルを製造する方法に関するものである。

過剰のエピクロルヒドリンを蒸留によって除去してからアルカリ金属水酸化物の水溶液で 脱塩化水素してフェノール類のグリシジルエ ーテルを製造する方法が記載されている。

また、特公昭59-40831号公報には環状また は直鎖状エーテル化合物共存下、第四級アン モニウム塩または、第四級アンモニウム塩基 を用い一個または多価フェノールのグリンジ ルエーテルを製造する方法が記載されている。 (発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的はエポキシ当量が低く、かつ 加水分解性塩素の含有量の少ない一個または 多価フェノールのグリシジルエーテルを得る 事である。

従来、加水分解性塩素の含有量を低減しようとした場合、塩素基とエポキシ基の反応性にほとんど差がないためエポキシ当量の増加を伴う事が多く、例えば特公昭59-40831号公留では、加水分解性塩素は280ppm程度まで低下するが、エポキシ当量が210と高

本発明に使用される一個または多価フェノ ール類は、ハロゲン、アルキル基、アリル基、 アルケニル基、アリール基酸いはアラルキル **基で散換された遊いは無数機のフェノール肌** 位より成る一価または多価フェノール類であ り、具体的にはフェノール、オルトクレゾー ル、メタクレゾール、パラクレゾール、ジフ ェノールメタン(ピスフェノールF)、ジフ ェノールエタン、ジフェノールプロパン (ビ スフェノールA) 、ポリピニルフェノール、 ポリイソプロペニルフェノール、四良化ビス フェノールA、1,1-ピスー(4-ヒドロ キシフェニル) -1-フェニルエクン、1. 1-ピスー(4-ヒドロキシフェニル)-1. 1 - ジメチルメタン、フェノールノボラック、 臭素化フェノールノボラック、クレゾールノ ボラック、臭素化クレゾールノボラック、レ ゾルシンノボラック、臭素化レゾルシンノボ ラック、レゾルシン、ヒドロキノン、メチル レゾルシン、四塩化ピスフェノールAなどが

挙げられるが、これらに限定されるものでは ない。

本発明で使用されるエピクロルヒドリンの 使用量はフェノール型水酸基1モルに対し2 . 5モル~20モルが好ましく、より好まし くは、4モル~15モルである。

エピクロルヒドリンの使用量が少ないと、 分子間反応による高分子量物の生成により一 価または多価フェノールのグリンジルエーテ ルの溶融粘度上昇等の品質低下が起り、さら にゲル生成量が増加するなど工業的に不利益 となるためであり、またエピクロルヒドリン の使用量が多いと反応混合物の容積が増加す るので、生産性が低下する等の工業的な不利 益が生じるためである。

本発明に使用されるアルカリ 金属水酸化物は、具体的に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどである。

アルカリ金属水酸化物の使用量は、フェノ ール型水酸塩 I モルに対し当モル程度が好ま

テトラメチルアンモニウムプロマイド。テト ラメチルアンモニウムヨーダイド。テトラメ チルアンモニウムハイドロキサイド, ベンジ ルトリメチルアンモニウムクロライド、ベン ジルトリエチルアンモニウムクロライド、テ トラブチルアンモニウムヨーダイド、ベンジ ルトリブチルアンモニウムクロライド、テト ラブチルアンモニウムプロマイド, テトラブ チルアンモニウムハイドロゼンスルフェイト トリオクチルメチルアンモニウムクロライド。 塩化コリン、ベンジルトリメチルアンモニウ ムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニ ウムハイドロキサイド等第四級アンモニウム 塩、テトラブチルホスホニウムクロライド、 テトラブチルホスホニウムプロマイド、テト ラプチルホスホニウムヨーダイド, トリブチ ルヘキサデシルホスホニウムプロマイド。ト リプチルメチルホスホニウムヨーダイド,メ チルトリフェニルホスホニウムヨーダイド等 第四級ホスホニウム塩、トリメチルスルホニ

しい。

アルカリ金属水酸化物の使用量が少ないと、 関生するゲル量が少なく製造上有利であるが、 加水分解性塩素が残存する。

アルカリ金属水酸化物の使用量が多いゲル 量が増加するので製造上不利益となる。

本発明に使用される環状または直鎖状のエーテル化合物とは、具体的にはジオキサン、ジェトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジェチルエーテルなどであるが、これらに限定されるものではない。

これらのエーテル化合物類の使用量は、エピクロルヒドリン100重量部当り10~1 00重量部が好ましい。

使用量が10重量部未満では、本発明の効果があまり顕著ではない。

使用量が多過ぎると分子間反応が進行し エポキシ当量が増加するので好ましくない。

本発明に使用されるオニウム塩は具体的に は、テラトラメチルアンモニウムクロライド.

ウムヨーダイド等第三級スルホニウム塩等で あるが、これらに限定されるものではない。

オニウム塩の使用量は、フェノール型水酸 基1年ルに対し、0.001モル以上が好ま しい。

使用量が0.001モル未満では加水分解 性塩素を低減する効果が充分でない。

本発明に書うイオン半径とは、極々の文献にその数値、測定法の記載があるが例えば化学便覧基礎編改訂2版(昭和50年6月20日、丸巻株式会社発行)1407ページ及びヒューイ無機化学(上)(小玉剛二、中沢治訳、第1版第1刷1984年10月25日、株式会社東京化学同人発行)72ページから78ページに記載、特に表3・4、表3・5に数値例が示されている。

本発明に使用されるイオン半径が1.68 人以上のアニオンとしては特に限定されるものではないが、一般的に入手し易いものから Br 、 、 S 、 、 S H 、 C N 、 C &

# 特開昭62-238278(4)

O . ^ 、 B F . ^ などの無機イオン、C H , -S ^ 、 〇 - S ^ 、 〇 - C O O ^ など の有機イオンがある。

これらのアニオンを供給する物質としては、 上記イオンのアルカリ金属塩、アンモニウム 塩などであり具体的には水硫化ナトリウム、 硫化ナトリウム、ナトリウムメチルチオラート、 安息香酸ナトリウム、ヨウ化カリウム、シアン化カ リウム、チオシアン酸カリウム、 過塩素酸カ リウム、四フッ化ホウ酸ナトリウム等である がこれらに限定されるものではない。

イオン半径が、1.68A以上のアニオンの使用量は、オニウム塩1モルに対し0.005~2.0gイオンが好ましい。

より好ましくは0.1~1.0gイオンである。

使用量が少ないと、エポキシ当量が増加するし、使用量が多いと加水分解性塩素を低減 する効果が充分でなくなる。

もよるが約50℃~80℃に保持しつつ内溶液を共沸させる。

摩発分は凝縮して、凝縮液は有機層と水層 に分離し有機層は反応系に戻す方法で脱水を 行う。

イオン半径が1.68A以上のアニオンは、 反応系に反応の開始前またはそれ以降の任意 の時点で添加するとよい。

反応終了後はまず蒸溜により未反応のエピクロルヒドリン及び環状または直鎖器エーテル化合物を除去し、次にメチルイソブチルケトンなどのケトン類またはトルエンの様な芳香族炭化水素溶媒で溶解し、不溶のアルカリ金属の塩を沪別または水洗により除去し、さらに、蒸溜により溶媒を除去して一価または多価フェノールのグリンジルエーテルを得る。

本発明で云うエポキシ当量とは、エポキシ 选1クラム当量を含むエポキシ樹脂のグラム 数で定義される。

また加水分解性塩素とは、エポキシ樹脂を

本発明において、フェノール類のエポキシ 化反応は本発明の如き特定の化合物を用いる 点を除き、公知の方法により行うことができ るが、例えば次のようにしておこなうことが できる。

まず、一価または多価フェノールとエピクロルヒドリンを先に記述の割合で混合する。

固体のフェノール類もエピクロルヒドリン に溶解して均一の溶液となる。

ここにさらに環状または直鎖状エーテル化 合物を加えて混合する。

撹拌混合しながらオニウム塩、次にアルカリ金属水酸化物を加えて反応を行う。

アルカリ金属水酸化物の添加は均一に反応 させるため、2~7時間かけて少量づつ分割 添加又は連続添加させる。

一時的に入れると局部的に反応が進みゲル が生成して好しくない。

この反応は、常圧または減圧下で温度は常 圧下約100~110℃、減圧下では圧力に

ジオキサンに溶解し、水酸化カリウムのアルコール溶液を加え還流状態で30分間加熱したときに脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で滴定して定量し、該化合物中の塩素原子の銀百分率で変わしたものである。

以下に、本発明を実施例をもって詳細に設明するが、これらに限定されるものではない。 〈実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 〉

温度計、滴下ロート、撹拌및、及び冷却管付分離管を有する容量1 & のセパラブルフラスコを用いて、第1 表に示す条件によりフェノール類をエピクロルヒドリンからフェノール類のグリシジルエーテルを合成した。

フェノール類とエピクロルヒドリンと環状 または直鎖状エーテル化合物を均一に溶解し てからオニウム塩を添加し溶解した。

. 温度約80℃、圧力250mmHgにてアルカリ金属水溶液を4時間で連続的に添加した。

アニオンを供給する物質は表-1に示す量、

時点に添加した。

反応終了後は未反応のエピクロルヒドリン 環状または直鎖状エーテル化合物、微量残存 する水分を滅圧蒸溜により除去した。

この時得られた副生塩を含む、フェノール 類のグリシジルエーテルをメチルイソプチル ケトンに溶解し、さらに温水を加え副生塩及 びオニウム塩を溶解し、有機層と水間とを分 液した。最終的にフェノール類のグリシジル エーテルを含むメチルイソプチルケトンに含 まれる微量の水分を蒸溜により除き、微量残 存する塩を沪別してから減圧蒸溜によりメチ ルイソブチルケトンを除去してフェノール類 のグリシジルエーテルを得た。得られたフェ ノール類のグリシジルエーテルの加水分解性 塩素を測定した。各実施例における各成分の 種類と仕込み量及びモル数、反応条件などを 没−1に示した。 要−2には得られたフェノ - ル類のグリシジルエーテルの加水分解性塩 素量及びエポキシ当量を示した。

表一1

	フェノールの種類	フェノール	エピクロル	水酸化ナトリウム	オニウム塩の種類	オニウム塩	アニオンを供給する物質		
,		の登(g)	ヒドリン(g)	(48%水溶液) (8)		の量(g)	植類	添加時期	<b>⊉</b> €
実施例i	オルソクレゾール ノボラック	1 1 0 (0.917)*	5 0 9 (4.59)**	7 6. 4 (0.917)	ベンジルトリメチル アンモニウムクロライド	0. 8 5 (0.0046) ***	シアン化 カリウム	反応途中	0. 15 (0.023)**
发施例2	同上	同上	同上	同上	テトラメチルアンモニウム クロライド	0. 5 <u>0</u> 0.00230 —	四フッ化ホウ酸 ナトリウム	反応終了直接	0. 13 (0.012) **
実施例3	同上	同上	同上	同上	テトラブチルホスホニウム ブロマイド	0. 78 (0.0023)	週母素酸 カリウム	反応途中	0. 032 (0.0003) **
尖塊們 4	問上	同上	岡上	同上	テトラメチルアンモニウム ハイドロキサイド	042	ヨウ化 ナトリウム	反定初期	0. 5·2 (0.0034) ***
支施例5	フェノール ノボラック	1 1 0	5 7 7 (5.20) —	8 8. 2 (1.06) ***	トリオクチルメチル アンモニウムクロライド	1. 26 (0.0031)	同上	反応終了直接	0. 5 2 (0.0034) ***
支統例 6	オルソクレゾール ノボラック	1 1 0 (0.917)*	5 0 9 (4.59) <b>~</b>	7 6. 4 (0.917) **	トリメチルスルホニウム ヨーダイド	0. 9 4 (0.0046) **	水硫化 ナトリウム	同上	0. 13 (0.0023)**
1 <b>19291</b> 1	同上	同上	П L	同上	ベンジルトリメチル アンモニウムクロライド	1. 70	無		
LL19912	同上	同上	同上	同上	テトラメチル アンモニウムクロライド	2. 0 <u>1</u> (0.018)	<b>76</b>	·	
<b>LL92843</b>	同上	同上	同上	同上	ベンジルトリメチルアンモ ニウムハイドロキサイド	3. 0 U (0.018)	無		
比较的 4	同上	同上	同上	同上	無		. <b>1</b>		
1 <b>1.49.011</b> 5	同上	同上	同上	同上	無		シアン化 カリウム	反论初期	0. 15

<sup>\*</sup>フェノール性水酸塩のモル数 \*\*モル数

	エチキシ当 豊	加水分解性 塩素(ppm)
実施例1	199	2 7 0
実施例 2	197	250
実施例 3	198	2 2 0
実施例 4	195	2 3 0
実施例 5	. 186	260
実施例 6	199	270
比較例1	208	270
比較例 2	211	290
比較好3	209	270
比較例4	197	380
比較例 5	199	350

### (発明の効果)

本発明により、イオン半径が1. 68 A以 上のアニオンとオニウム塩を併用する事によ り、加水分解性塩素300ppm以下と少な く且つエポキシ当畳が200より低い、一価 または多価フェノールのグリシジルエーテル が得られる。

このグリシジルエーテルは、高集積度の集 積回路の封止用エポキシ樹脂として好適に用 いられる。